

Celulozes iegūšanas paņēmieni

Sasniedzamais rezultāts: salīdzinu celulozes iegūšanas paņēmienus pēc zaļās ķīmijas principiem.

Situācijas apraksts

Koksnes izmantošana papīra ražošanā sākās gandrīz pirms divsimt gadiem. Pirms tam Eiropā papīru ieguva, izmantojot kokvilnas vai linu šķiedras. 1840. gadā vācu izgudrotājs F. Kellers Vācijā un kanādiešu izgudrotājs Č. Fenerti Jaunskotijā sāka izstrādāt mehānisku šķiedru iegūšanu no koksnes. 1867. gadā B. Tilgmans ASV patentēja sulfītcelulozes vārīšanas metodi ar kalcija hidrogēnsulfītu $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$. Pirmā celulozes rūpnīca, kas strādāja pēc šīs metodes, uzsāka darbu pēc 10 gadiem Zviedrijā. Konkurējošo metodi – sulfātcelulozes ražošanas procesu – izstrādāja K. Dāls 1879. gadā, un pirmā rūpnīca, kas izmantoja šo metodi, darbu uzsāka Zviedrijā 1890. gadā. 20. gadsimtā papīra ražošanā radās jaunākas metodes – lignīna šķīdināšana un enzimatiskā lignīna šķīdināšana.

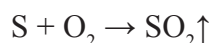
Izlasi informāciju par sulfītcelulozes, sulfātcelulozes, lignīna šķīdināšanas un enzimatiskās lignīna šķīdināšanas metodēm!

SULFĪTCELULOZES METODE

Sulfītcelulozes tehnoloģijā vārīšanas katlos uz koksnes šķeldu iedarbojas ar skābiem sēraskābes sāļiem, lai izšķīdinātu lignīnu.

- Vārīšanas skābes pagatavošana

Sēru S sadedzina noteiktā skābekļa daudzumā speciālā krāsnī.



Reakcijā radušos sēra dioksīda SO_2 gāzi atdzesē ar ūdeni, to aprasinot tornī, kas pildīts ar šamota ķieģeļiem. Atdzesētā gāze izšķīst ūdenī, veidojot sēraskābi H_2SO_3 .



- Režīma parametri

150 °C temperatūra un 1 MPa spiediens.

- Celulozes vārīšana

Vārīšanas katlos (tilpums 100–300 m³, apmēram 150 °C temperatūra un 1 MPa spiediens) pēc iespējas blīvāk iekrauj koksnes šķeldu un piepilda ar iegūto sēraskābi. Sildīšanu veic netieši ar siltuma apmainītājiem, nevis ar ūdens tvaiku, lai neatšķaidītu skābi. Uzsilda līdz 105–130 °C vai pat līdz 160 °C atkarībā no vārīšanas skābes sagatavošanā izmantotajiem reaģentiem.

Sulfīta jona pievienošanas reakcija lignīnam sākas jau 60 °C temperatūrā. Hemicelulozes sadalīšanās un šķīšana sākas 130–140 °C temperatūrā.

Pēc celulozes vārīšanas masu mazgā ar ūdeni, lai izskalotu neizreaģējušās izejvielas, sašķelto lignīnu un hemicelulozes. 40–60 % koksnes masas izšķīst. Šķīdums satur ievērojamu daudzumu cukura, kuru raugi var pārvērst etanolā un ar speciālām raugu kultūrām vai mikroorganismiem – arī citos produktos.

SULFĀTCELULOZES METODE

Šobrīd šī ir visplašāk lietotā celulozes iegūšanas metode, kurā ar nātrija hidroksīda un nātrija sulfīda maisījumu, ko sauc par balto atsārmi (vārsārmi), lignīnu šķel šķīstošos savienojumos.

Galvenās baltā atsārma sastāvdaļas: NaOH – 90 g/L un Na₂S – 35 g/L. pH 12–14.

Sulfātcelulozes metodē koksni vispirms piesūcina, tad – karsē. Iegūto celulozi mazgā un balina.

- Režīma parametri

Vārīšanas ilgums: ap 4 h 170–180 °C temperatūrā, 0,7–0,8 MPa spiedienā, atsārma patēriņš: 17–22 %, celulozes iznākums: 45–48 %, balinātās celulozes iznākums: 40–45 %.

- Piesūcināšana

Vispirms pēc iekraušanas mizotu, sasmalcinātu koksni (šķeldu) karsē ar ūdens tvaiku, lai izspiestu gaisu, ko veic atsevišķā iekārtā pirms ievietošanas vārīšanas katlā.

Šķeldu piesūcina ar balto atsārmi temperatūrā, kas zemāka nekā 100 °C, lai tvaiks šķeldas iekšienē kondensētos un atsārms iesūktos koksnes kapilāros. Piesūcināšanai ar atsārmi jānodrošina palielināta reaģenta un koksnes saskares virsma, lai palielinātu reakcijas ātrumu. Impregnējot šķeldā nonāk vairāk nekā 50 % pievienotā atsārma. No piesūcināšanas efektivitātes atkarīga produkcijas kvalitāte (blīvums).

- Vārīšana

Vārīšanu veic liela tilpuma hermētiski noslēgtos vertikālos katlos ar periodisku vai nepārtrauktu karsēšanas darbību. Vidēji vienā katlā iegūst 1000–3500 tonnu celulozes dienā. Katlu augstums ir no 6 līdz 75 m, diametrs – no 3 līdz 4,5 m. Lignīna un hemicelulozes intensīva sadalīšanās notiek 170–176 °C temperatūrā stipri bāziskā vidē (pH 10–11). Koksnes sadalīšanās produktiem šķīstot, veidojas melnais atsārms. Melnais atsārms satur hemicelulozes un lignīna sadalīšanās produktus, kā arī nātrija karbonātu, nātrija sulfātu u. c. neorganiskās vielas. No melnā atsārma var atdestilēt terpentīnu. No vienas tonnas celulozes iespējams iegūt līdz pat 10 kg terpentīna.

Celulozes iegūšanas procesa galveno produktu iznākumi no 100 kg priedes koksnes apkopoti šajā tabulā.

Galvenie produkti	Ievadīts, kg	Iegūts, kg
Lignīns	30	5
Celuloze	45	40
Hemicelulozes	20	2,5
Ekstraktvielas	5	0
Kopējais iznākums		47,5

- Mazgāšana un balināšana

Pēc vārīšanas celuloze ir brūnā krāsā, ko tai piešķir melnais atsārms. Celulozi balina, vārot H₂O₂ un NaOH ūdens šķīdumā. Celulozes balināšanu atkārto 3 līdz 5 reizes, starp balināšanas pakāpēm to mazgājot.

LIGNĪNA ŠĶELŠANAS METODE

- Režīma parametri

Temperatūra: 140 līdz 220 °C; atmosfēras spiediens.

- Lignīna šķīdināšana

Lignīnu šķīdina ar šķīdinātājiem no 140 līdz 220 °C temperatūrā un izdala to no koksnes. Pēc tam šķīdinātāju atdestilē, lai izmantotu to procesā atkārtoti. Iegūst salīdzinoši labas kvalitātes lignīnu, ko var izmantot par izejvielu ķīmisko reagentu un plastmasu ieguvei. Par šķīdinātājiem izmanto ūdeni kopā ar acetonu, metanolu, etanolu, butanolu, etilēnglikolu, skudrskābi un etiķskābi, kā arī to maisījumus. Organiskā šķīdinātāja koncentrācija ir 40–80 %.

ENZIMĀTISKA LIGNĪNA SADALĪŠANA

- Režīma parametri

Temperatūra: 200–220 °C; 3 MPa spiediens.

- Lignīna sadalīšana

Izmanto sēnes, kas noārda lignīnu. Sēnes iesēj mizotā, sasmalcinātā koksne sterilos apstākļos. Lai no koksnes masas atdalītu noārdīto lignīnu un hemicelulozi, izmanto tvaika sprādzienu. Pēc tam, kad sēnes noārdījušas lignīnu, koksnes masu augstā temperatūrā (200–220 °C) apstrādā ar piesātinātu ūdens tvaiku lielā spiedienā (3 MPa) un strauji spiedienu samazina. Koksne esošais ūdens iztvaiko, un tvaiks sagrauj hemicelulozes molekulu struktūru. Sadalīto hemicelulozi un lignīnu izskalo no celulozes šķiedrām ar ūdeni.

Adaptēts pēc

A. Morozovs, I. Irbe, E. Bukšāns. *Koksnes ķīmiskā pārstrāde un aizsardzība*. Jelgava: 2018.

Pieejams tiešsaistē: http://www.mf.llu.lv/sites/mf/files/files/lapas/koksnes_parstrade_ieksas_90_gr.pdf

1. uzdevums

Atzīmē, kurus zaļās ķīmijas principus iespējams novērtēt katrā no celulozes iegūšanas paņēmieniem!

Zaļās ķīmijas princips		Sulfit-celulozes metode	Sulfāt-celulozes metode	Lignīna šķelšanas metode	Enzimātiska lignīna sadalīšana
1P	Novērst atkritumu rašanos. <i>Izstrādāt ķīmiskās sintēzes metodes, kas nerada sintēzes blakusproduktus. Atkritumus pārstrādāt ir grūtāk, nekā novērst to rašanos.</i>				
2P	Iegūt drošas vielas un materiālus. <i>Ražot vielas, kuras nav toksiskas, bet to īpašības ir līdzīgas esošajām toksiskajām vielām.</i>				

Zaļās ķīmijas princips		Sulfit-celulozes metode	Sulfāt-celulozes metode	Lignīna šķelšanas metode	Enzimātiska lignīna sadalīšana
3P	Izstrādāt mazāk bīstamas ķīmisko sintēžu metodes. <i>Sintēzēs izmantot un iegūt vielas, kas nav kaitīgas cilvēkam un videi.</i>				
4P	Aizstāt rūpniecībā izmantojamās neatjaunojamās izejvielas ar atjaunojamām izejvielām. <i>Atjaunojamās izejvielas ir augu valsts izejvielas.</i>				
5P	Izmantot katalītiskas reakcijas. <i>Izstrādāt metodes, kurās izmanto katalizatorus, lai samazinātu atkritumu daudzumu reakcijās. Katalizatori tiek izmantoti nelielos daudzumos un lietoti atkārtoti.</i>				
6P	Samazināt “atomu” zudumus sintēzes gaitā. <i>Izstrādāt sintēzes metodes, kuru rezultātā gala produkti satur maksimāli daudz izejvielas atomu.</i>	Nevar novērtēt			
7P	Izmantot drošākus un nekaitīgākus šķīdinātājus un reakciju apstākļus. <i>Aizvietot organiskos šķīdinātājus ar ūdeni vai jonu šķīdumiem.</i>				
8P	Palielināt enerģijas izmantošanas efektivitāti. <i>Reakcijas veikt istabas temperatūrā un normālā spiedienā.</i>				
9P	Iegūt vielas un materiālus, kas noārdās pēc to izmantošanas. <i>Iegūtās vielas un materiāli neuzkrājas apkārtējā vidē, bet gan sadalās nekaitīgās vielās.</i>				
10P	Veikt analīzes vides piesārņojuma novērsšanai. <i>Ražošanas procesa laikā veikt analīzes, lai novērstu vides piesārņojuma rašanos un samazinātu vai novērstu kaitīgu blakusproduktu veidošanos.</i>				

Zaļās ķīmijas princips		Sulfit-celulozes metode	Sulfāt-celulozes metode	Lignīna šķelšanas metode	Enzimātiska lignīna sadalīšana
11P	Vielu sintēzes vienkāršošana. <i>Samazināt sintēzes stadiju skaitu. Sintēzēs neizmantot aizsarggrupas un neveikt savienojumu modifēcēšanu, ja tas rada atkritumu veidošanos.</i>				
12P	Radīt drošu ķīmiju. <i>Ražošanas procesos izmantot vielas, kuras samazina negadījumu (eksploziju, ugunsgrēku u. c.) rašanos.</i>				

2. uzdevums

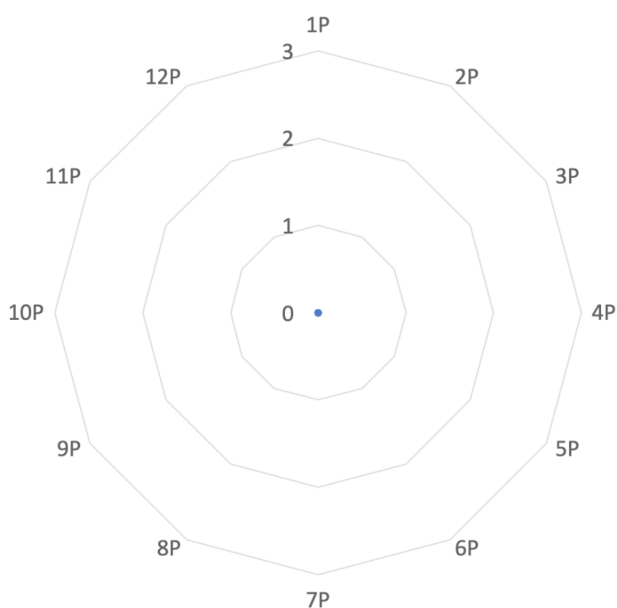
Salīdzini aprakstīto celulozes iegūšanas paņēmienu atbilstību zaļās ķīmijas principiem!

Diagrammās nosvītro tos zaļās ķīmijas principus, kurus nevar novērtēt!

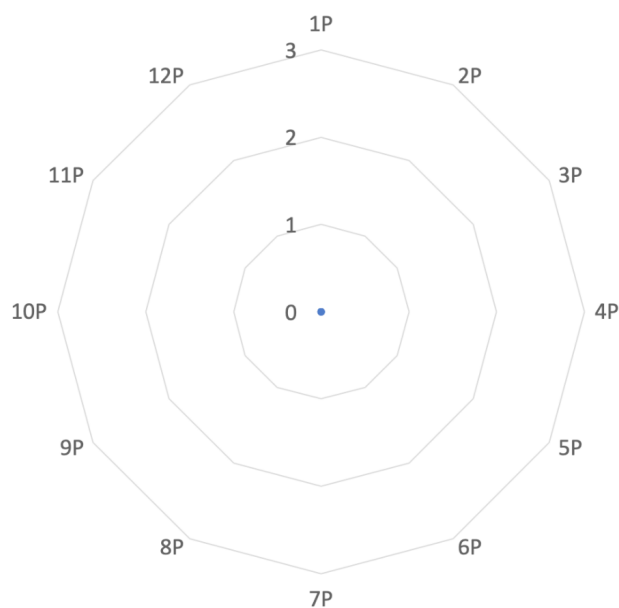
Tos zaļās ķīmijas principus, kurus, izmantojot tekstā doto informāciju, var novērtēt, novērtē skalā no 0 līdz 3, kur:

- 0 – neatbilst zaļās ķīmijas principiem;
- 1 – drīzāk neatbilst zaļās ķīmijas principiem;
- 2 – drīzāk atbilst zaļās ķīmijas principiem;
- 3 – pilnībā atbilst zaļās ķīmijas principiem.

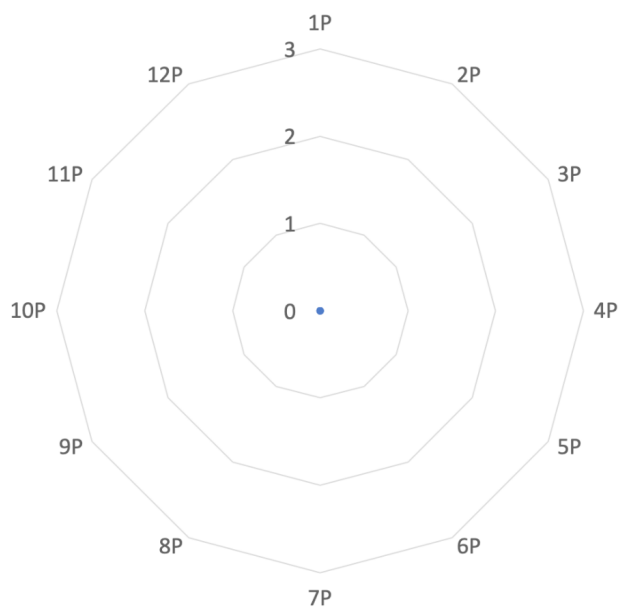
Sulfitcelulozes metode



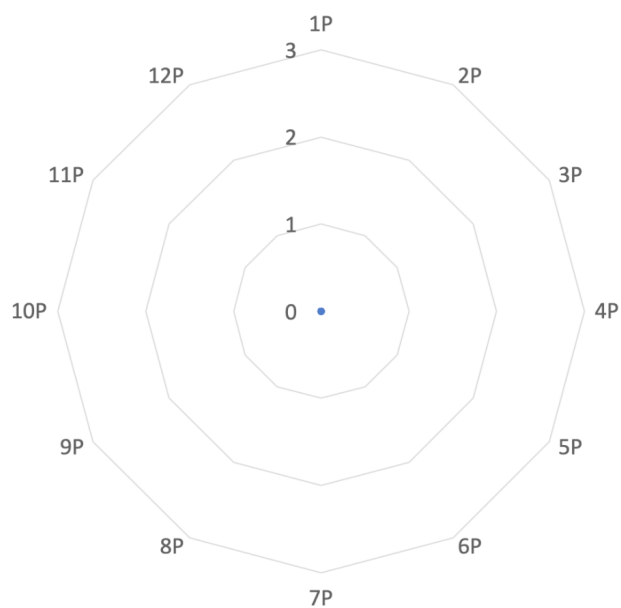
Sulfātcelulozes metode



Lignīna šķelšanas metode



Enzimātiska lignīna sadalīšana



Pamato, kurš no celulozes iegūšanas paņēmieniem ir pats “zaļākais”!